

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2003 年 1 月 9 日 (09.01.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/002660 A1

- (51) 国際特許分類: C08L 27/12 (72) 発明者; および  
(21) 国際出願番号: PCT/JP02/06539 (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 光畑 哲男 (MIT-SUHATA, Nobuo) [JP/JP]; 〒566-0044 大阪府 摂津市 西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka (JP). 不破 恒彦 (FUWA, Tsunehiko) [JP/JP]; 〒566-0044 大阪府 摂津市 西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka (JP). 和田 進 (WADA, Susumu) [JP/JP]; 〒566-0044 大阪府 摂津市 西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka (JP). 國政 恵子 (KUNIMASA, Keiko) [JP/JP]; 〒566-0044 大阪府 摂津市 西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka (JP). 毛利 晴彦 (MOURI, Haruhiko) [JP/JP]; 〒566-0044 大阪府 摂津市 西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka (JP). 吹田 延夫 (FUKITA, Nobuo) [JP/JP]; 〒566-0044 大阪府 摂津市 西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka (JP).
- (22) 国際出願日: 2002 年 6 月 28 日 (28.06.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2001-196848 2001 年 6 月 28 日 (28.06.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒530-8323 大阪府 大阪市 北区中崎西 2 丁目 4 番 1 2 号 梅田センタービル Osaka (JP).

[続葉有]

(54) Title: AQUEOUS EMULSION RESIN COMPOSITIONS

(54) 発明の名称: 水性エマルション樹脂組成物

(57) Abstract: Resin compositions containing at least one fluoroolefin polymer having crosslinkable group(s) at a terminus and/or a side chain of its molecule and at least one non-fluoroolefin polymer having crosslinkable group(s) at a terminus and/or a side chain of its molecule; aqueous emulsion resin compositions containing at least one hardener selected from the group consisting of isocyanate, melamine, hydrazide, carbodiimide, silane and epoxy compounds; and aqueous emulsion resin compositions containing at least one chemically bonded product of a fluoroolefin polymer and a non-fluoroolefin polymer bonded to each other via at least one covalent bond at a terminus and/or a side chain of the molecules wherein one or both of the fluoroolefin polymer and the non-fluoroolefin polymer have crosslinkable group(s).

(57) 要約:

本発明は、分子の末端および／または側鎖に架橋性基を有する少なくとも 1 つのフルオロオレフィン重合体及び分子の末端および／または側鎖に架橋性基を有する少なくとも 1 つの非フルオロオレフィン重合体を含む樹脂組成物、並びに、イソシアネート、メラミン、ヒドラジド、カルボジイミド、シラン及びエポキシ化合物からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の硬化剤を含む水性エマルション樹脂組成物を提供するものである。また、本発明は、分子の末端及び／又は側鎖に少なくとも 1 つの共有結合により連結されたフルオロオレフィン重合体と非フルオロオレフィン重合体の少なくとも 1 つの化学結合体 (chemically bonded product) を含み、フルオロオレフィン重合体と非フルオロオレフィン重合体の一方または両方が架橋性基を有する水性エマルション樹脂組成物を提供するものである。



WO 03/002660 A1



(74) 代理人: 三枝 英二, 外 (SAEGUSA, Eiji et al.); 〒  
541-0045 大阪府 大阪市 中央区道修町 1-7-1 北浜  
T N K ビル Osaka (JP).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

(81) 指定国 (国内): JP, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE,  
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

## 明細書

## 水性エマルション樹脂組成物

## 技術分野

本発明は、水性エマルション樹脂組成物に関する。

## 背景技術

従来、水性のフッ素樹脂組成物を耐候性塗料用樹脂として利用する技術が知られているが、耐水性、耐溶剤性、汚染性、硬度などの点で一般的に溶剤架橋型の塗料にくらべて性能が劣る。これを改良するために、水性架橋型フッ素樹脂の開発も検討されているが、現時点では不十分である。クロロトリフルオロエチレンやテトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレンと架橋用モノマーの共重合体の例としては、USP 5 5 4 8 0 1 9号、特開平7-3 2 4 1 8 0号公報に開示されている。しかしながら、これらは非フルオロオレフィンモノマーとの共重合体であり、非フルオロオレフィンモノマーの導入量（約5 0モル%）が比較的多いため、樹脂およびその塗膜の耐久性、耐候性に劣る。

また、フッ化ビニリデン重合体と架橋性基を有するアクリル重合体との組成物として特開平7-2 6 8 1 6 3号公報、特開2 0 0 1-7 2 7 2 5号公報記載の技術などが知られている。しかしながら、これらはフッ素樹脂に架橋性基がないことやフッ素樹脂とアクリル樹脂との間に化学結合がないため耐水性、耐溶剤性、汚染性及び硬度の点で不十分である。これらは塗膜全体の架橋密度が低いこと、フッ素樹脂と架橋反応した後のアクリル樹脂との相溶性が低いことが原因であると推量できる。

本発明は、耐水性、耐溶剤性、汚染性及び硬度の優れた水性エマルション樹脂組成物を提供することを目的とする。

## 発明の開示

本発明は、以下の水性エマルション樹脂組成物を提供するものである。

1. 分子の末端および／または側鎖に架橋性基を有する少なくとも1つのフルオロオレフィン重合体及び分子の末端および／または側鎖に架橋性基を有する少なくとも1つの非フルオロオレフィン重合体を含む樹脂組成物、並びに、イソシアネー

ト、メラミン、ヒドラジド、カルボジイミド、シラン及びエポキシ化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の硬化剤を含む水性エマルジョン樹脂組成物。

2. 硬化剤がイソシアネートであり、フルオロオレフィン重合体の架橋性基と非フルオロオレフィン重合体の架橋性基の組み合わせが、水酸基（フルオロオレフィン重合体）／水酸基（非フルオロオレフィン重合体）、カルボキシル基（フルオロオレフィン重合体）／水酸基（非フルオロオレフィン重合体）、あるいは、スルホン酸基（フルオロオレフィン重合体）／水酸基（非フルオロオレフィン重合体）である項1記載の組成物

3. 硬化剤がヒドラジドであり、フルオロオレフィン重合体の架橋性基と非フルオロオレフィン重合体の架橋性基の組み合わせが、水酸基（フルオロオレフィン重合体）／ケトン基（非フルオロオレフィン重合体）、カルボキシル基（フルオロオレフィン重合体）／ケトン基（非フルオロオレフィン重合体）、あるいは、スルホン酸基（フルオロオレフィン重合体）／ケトン基（非フルオロオレフィン重合体）、である項1記載の組成物

4. 硬化剤がカルボジイミドであり、フルオロオレフィン重合体の架橋性基と非フルオロオレフィン重合体の架橋性基の組み合わせが、水酸基（フルオロオレフィン重合体）／カルボキシル基（非フルオロオレフィン重合体）、カルボキシル基（フルオロオレフィン重合体）／カルボキシル基（非フルオロオレフィン重合体）、カルボキシル基（フルオロオレフィン重合体）／水酸基（非フルオロオレフィン重合体）、あるいは、スルホン酸基（フルオロオレフィン重合体）／カルボキシル基（非フルオロオレフィン重合体）である項1記載の組成物

5. フルオロオレフィン重合体がポリフッ化ビニリデンである項1記載の組成物。

6. 樹脂組成物がシード重合法により製造された項1記載の組成物。

7. 硬化剤がPEO変性イソシアネートである項1に記載の組成物。

8. 分子の末端及び／又は側鎖に少なくとも1つの共有結合により連結されたフルオロオレフィン重合体と非フルオロオレフィン重合体の少なくとも1つの化学結合体(chemically bonded product)を含み、フルオロオレフィン重合体と非フルオロオレフィン重合体の一方または両方が架橋性基を有する水性エマルジョン樹脂組

成物。

9. イソシアネート、メラミン、ヒドラジド、カルボジイミド、シラン及びエポキシの化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の硬化剤をさらに含む項8に記載の組成物。

10. フルオロオレフィン重合体の架橋基と、それと共有結合を形成し得る非フルオロオレフィン重合体の官能基の組み合わせが、カルボキシル基／エポキシ基、カルボキシル基／水酸基、カルボキシル基／アミノ基、水酸基／エポキシ基、水酸基／イソシアネート基、水酸基／カルボキシル基、エポキシ基／カルボキシル基、エポキシ基／水酸基、スルホン酸基／アミノ基、スルホン酸基／水酸基、及び、スルホン酸基／エポキシ基からなる群から選ばれる少なくとも1種である項8記載の組成物

11. フルオロオレフィン重合体がフッ化ビニリデン重合体である項8記載の組成物。

12. 硬化剤がPEO変性イソシアネートである項8に記載の組成物。

#### 発明の詳細な説明

本発明において、フルオロオレフィン重合体を構成するモノマーとしてはテトラフルオロエチレン (TFE)、トリフルオロエチレン (TrFE)、クロロトリフルオロエチレン (CTFE)、ヘキサフルオロプロピレン (HFP)、フッ化ビニル (VF)、フッ化ビニリデン (VdF) などがあげられ、これらの1種又は2種以上を重合してもよく、上記フルオロオレフィンと架橋性基を有するモノマーを共重合することもできる。フルオロオレフィンのみを重合する場合、連鎖移動剤の存在下に重合することにより、フルオロオレフィン重合体の末端に架橋性基を導入することができる。好ましいフルオロオレフィン重合体は、フッ化ビニリデン共重合体である。

フッ化ビニリデン共重合体としては、フッ化ビニリデンと1種又は2種以上のフッ化ビニリデンを除くフルオロオレフィンを連鎖移動剤の存在下に反応させて、フルオロオレフィンのみからなる共重合体としてもよく、フッ化ビニリデンと架橋性基を含有するモノマーを、必要に応じて1種以上のフッ化ビニリデンを除くフルオロオレフィンと共重合してもよい。

フッ化ビニリデン共重合体に含まれるフルオロオレフィンとしては、たとえばテトラフルオロエチレン (TFE)、トリフルオロエチレン (TrFE)、クロロトリフルオロエチレン (CTFE)、ヘキサフルオロプロピレン (HFP)、フッ化ビニル (VF) などがあげられるが、VdFモノマーの共重合反応性の点からTFE、HFP、CTFEが好ましい。

前記フッ化ビニリデン共重合体における、フッ化ビニリデンと前記他のフルオロオレフィンとの組み合わせとしては、たとえばVdF/TFE、VdF/TFE/HFP、VdF/TFE/CTFE、VdF/TFE/TrFE、VdF/CTFE、VdF/HFP、VdF/TFE/HFP/CTFEなどの組み合わせが好ましい。これらのなかでも特にVdF/TFE、VdF/CTFE、VdF/HFPの組み合わせが好ましい。

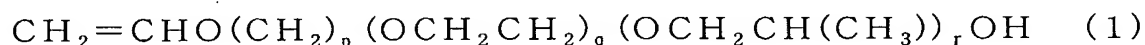
本発明におけるフルオロオレフィン重合体および非フルオロオレフィン重合体の架橋性基としては水酸基、カルボキシル基、エポキシ基、アミノ基、ケトン基、スルフォニル基、シリル基、ハロゲン原子（塩素、臭素、ヨウ素、好ましくは臭素またはヨウ素、特にヨウ素）、アミド基およびそれらの金属塩基、アンモニウム塩基が好ましい。金属塩基としてはカルボキシル基やスルフォニル基のナトリウム、カリウム塩が挙げられる。アンモニウム塩基としては、アミノ基の塩酸塩、臭化水素酸塩、硫酸塩が挙げられる。

フルオロオレフィン重合体の架橋性基と非フルオロオレフィン重合体の架橋性基の好ましい組み合わせは：水酸基（フルオロオレフィン重合体）／水酸基（非フルオロオレフィン重合体）、水酸基（フルオロオレフィン重合体）／カルボキシル基（非フルオロオレフィン重合体）、水酸基（フルオロオレフィン重合体）／ケトン基（非フルオロオレフィン重合体）、カルボキシル基（フルオロオレフィン重合体）／カルボキシル基（非フルオロオレフィン重合体）、カルボキシル基（フルオロオレフィン重合体）／水酸基（非フルオロオレフィン重合体）、カルボキシル基（フルオロオレフィン重合体）／ケトン基（非フルオロオレフィン重合体）、スルフォニル基（フルオロオレフィン重合体）／水酸基（非フルオロオレフィン重合体）、スルフォニル基（フルオロオレフィン重合体）／ケトン基（非フルオロオレフィン重合体）、スルフ

オン酸基（フルオロオレフィン重合体）／カルボキシル基（非フルオロオレフィン重合体）を包含する。

フルオロオレフィンと共重合させる架橋性基含有モノマー及びその重合体の製造についてはWO 95／33782号、特開平8－67795号公報、USP 5548019号、特開平7－324180号公報記載のものが利用できる。

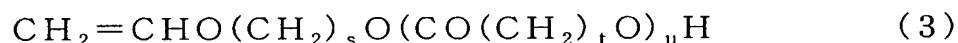
具体的な架橋性基含有モノマーは、例えば以下の（１）～（３）、（Ⅰ）～（Ⅶ）のモノマーを含む：



（pは1～10の整数、qは2～20の整数、rは0～20の整数であり、オキシエチレン単位及びオキシプロピレン単位はブロック、ランダム of the いずれの型で配列されていてもよい）；

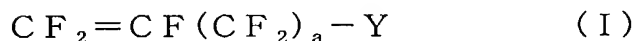


（p、q、rは（１）式のものと同様であり、オキシエチレン単位とオキシプロピレン単位はブロック、ランダム of the いずれの型で配列されていてもよい）；



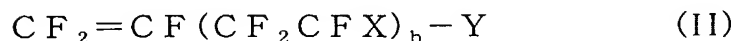
（sは1～10の整数、tは1～10の整数、uは1～30の整数である）；

一般式（Ⅰ）：



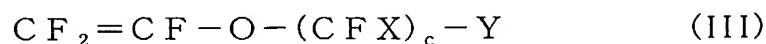
〔式中、aは1～10の整数、Yは $\text{SO}_3\text{M}$ または $\text{COOM}$ （MはH、 $\text{NH}_4$ またはアルカリ金属）である〕；

一般式（Ⅱ）：



〔式中、XはFまたは $\text{CF}_3$ 、bは1～5の整数、Yは $\text{SO}_3\text{M}$ または $\text{COOM}$ （MはH、 $\text{NH}_4$ またはアルカリ金属）である〕；

一般式（Ⅲ）：



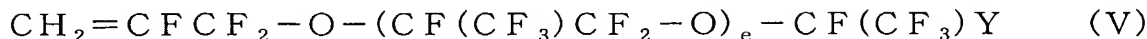
〔式中、XはFまたは $\text{CF}_3$ 、cは1～10の整数、Yは $\text{SO}_3\text{M}$ または $\text{COOM}$ （MはH、 $\text{NH}_4$ またはアルカリ金属）である〕；

一般式 (IV) :



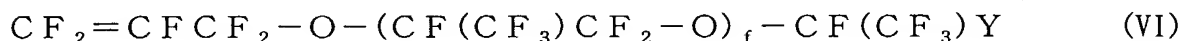
[式中、XはFまたは $\text{CF}_3$ 、dは1～10の整数、Yは $\text{SO}_3\text{M}$ または $\text{COOM}$  (MはH、 $\text{NH}_4$ またはアルカリ金属) である] ;

一般式 (V) :



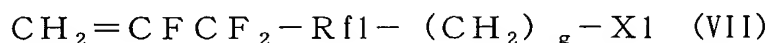
[式中、eは0または1～10の整数、Yは $\text{SO}_3\text{M}$ または $\text{COOM}$  (MはH、 $\text{NH}_4$ またはアルカリ金属) である] ;

一般式 (VI) :

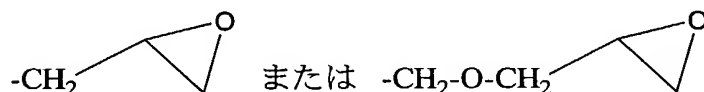


[式中、fは1～10の整数、Yは $\text{SO}_3\text{M}$ または $\text{COOM}$  (MはH、 $\text{NH}_4$ またはアルカリ金属) である]

一般式 (VII) :



[式中、X1は $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{COOR1}$ 、(ここでR1はH、炭素数1～6のアルキル基、Na、K、Liまたは $\text{NH}_4$ )、



を示す。Rf1は炭素数1～40のフッ素置換されたアルキレン基または $-\text{ORf2}-$  (Rf2は炭素数1～40のフッ素置換されたアルキレン基または炭素数3～50のフッ素置換されたエーテル基) を示す。gは0または1～6の整数である]。この他に、共重合可能なモノマーとして、アクリルアミドとその誘導体、メタクリルアミドとその誘導体、N-メチロールアクリルアミド誘導体、アクリル酸エチルカルビトール、2-ヒドロキシエチルアクリロイルホスフェート、ブトキシエチルアクリレートなどがある。

アルカリ金属としては、ナトリウム、カリウム、リチウムなどが挙げられる。

炭素数1～6のアルキル基としては、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、ヘキシルな

どの直鎖または分枝を有する炭素数 1 ～ 6 のアルキル基が例示される。

フルオロオレフィン共重合体における架橋性基含有モノマーの割合は、好ましくは 30 モル%以下、より好ましくは 20 モル%以下、さらに好ましくは 0.1 ～ 10 モル%、特に 0.5 ～ 5 モル%である。

また、フルオロオレフィン重合体に架橋性基を導入するその他の方法としては、架橋性基を有する連鎖移動剤を使用して分子の末端に架橋性基を導入する方法もあげられ、好ましい。連鎖移動剤としては、 $I - (CH_2)_n - I$  ( $n$  は 1 ～ 4 の整数) を用いることができる。連鎖移動剤は、フルオロオレフィンモノマー 100 重量部に対して 0.01 ～ 5 重量部程度使用できる。

本発明における「フルオロオレフィン重合体と非フルオロオレフィン重合体を含む樹脂組成物は、シード重合（2 段重合）により調製することが可能であり、それが好ましい。たとえば、フルオロオレフィン系重合体のエマルジョンに非フルオロオレフィンモノマーを逐次供給してこれを重合することが好ましい。

非フルオロオレフィン重合体用のモノマーとしては、たとえばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、クロトン酸などの不飽和カルボン酸、アクリル酸メチルなどのアクリル酸エステル、メタクリル酸メチル（MMA）などのメタクリル酸エステル、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-ブトキシメチルアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N-ブトキシメチルメタクリルアミドなどのアミド化合物、アクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ヒドロキシプロピルなどの水酸基含有単量体、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジルなどのエポキシ基含有単量体、 $\gamma$ -トリメトキシシランメタクリレート、 $\gamma$ -トリエトキシシランメタクリレートなどのシラノール基含有単量体、アクロレインなどのアルデヒド基含有単量体、下記一般式で表されるもの、



（ここで、式中  $R^1$  は H または  $CH_3$ ； $R^2$  は H または 1 ～ 3 個の炭素原子を有するアルキル基； $R^3$  は 1 ～ 3 個の炭素原子を有するアルキル基； $R^4$  は 1 ～ 4 個の炭素

原子を有するアルキル基を示す。)、具体的には、(メタ)クリルオキシアルキルプロパナール、アセトニトリルアクリレート、ジアセトンアクリレート、ジアセトンメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート-アセチルアセテートおよびブタンジオール-1, 4-アクリレート-アセチルアセテートなどの架橋基用アクリルモノマーなどが挙げられ、ビニル化合物としては、たとえばスチレン(St)、アクリロニトリルなどが挙げられる。非フルオロオレフィン重合体としては、これらのモノマーの1種または2種以上のホモポリマーまたはコポリマーが挙げられる。

フッ化ビニリデン共重合体とシード重合される非フルオロオレフィンモノマーは、相溶性の点からアクリル酸エステルおよび/またはメタクリル酸エステルが好ましい。これらの重合は、特開2001-72725号の記載に従って行うことができ、例えば以下の方法により行うことができる。

本発明の樹脂組成物は、フルオロオレフィン重合体のラテックスに少なくとも1種の非フルオロオレフィン単量体を加えて重合させるシード重合法により製造することができる。

シード重合は、乳化重合に通常使用されるのと同じ条件下に実施されることができる。界面活性剤、重合開始剤、連鎖移動剤、pH調整剤、そして任意成分としての溶剤及びキレート化剤が種ラテックスと混合され、そして分子状酸素を除去するためのパージ後に、反応が不活性雰囲気下に大気圧で約20℃～約90℃、好ましくは約40℃～約80℃の温度で0.5～6時間実施される。

フルオロオレフィン重合体としてフッ化ビニリデンの単独重合体又は共重合体を用いる場合、非フルオロオレフィン重合体としては、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルから選ばれる少なくとも1種を主成分とすることが好ましい。架橋性基は、連鎖移動剤又は架橋性基を有する前記非フルオロオレフィンモノマーを配合することにより導入できる。架橋性基含有非フルオロオレフィンモノマーは、全非フルオロオレフィンモノマー100重量部に対して0.01～10重量部、好ましくは0.01～5重量部使用することができる。

非フルオロオレフィンモノマーは、フルオロオレフィン重合体100重量部当たり好ましくは10～200重量部、より好ましくは20～80重量部、さらに好ま

しくは30～70重量部、特に40～60重量部使用できる。従って、フルオロオレフィン重合体と非フルオロオレフィン重合体の樹脂組成物または化学結合体は、フルオロオレフィン重合体100重量部当たり、非フルオロオレフィン重合体を好ましくは10～200重量部、より好ましくは20～80重量部、さらに好ましくは30～70重量部、特に40～60重量部含むことになる。なお、フルオロオレフィン重合体と非フルオロオレフィン重合体の化学結合体の比は、フルオロオレフィン重合体1重量部に対し非フルオロオレフィン重合体が0.1～2.0重量部、より好ましくは0.2～0.8重量部、さらに好ましくは0.3～0.7重量部、特に0.4～0.6重量部である。本発明の塗料用組成物または樹脂組成物では非フルオロオレフィン重合体の重量比率がフルオロオレフィン重合体より多くなっても、塗膜の耐久性などが従来の発明に比較して格段に向上しているという効果も得られる。

シード重合がバッチ重合の場合、非フルオロオレフィンモノマーの全量が反応の開始時にフルオロオレフィン重合体分散液に添加され、そして半連続重合では単量体混合物の一部が反応の開始時に添加され次いで残りが反応の過程で連続的に又はバッチ式で供給され、そして連続重合では単量体混合物が反応の過程を通して連続的に又はバッチ式で供給される。

乳化剤としては、陰イオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤又はそれらの組み合わせを使用することができ、場合により両性界面活性剤、陽イオン性界面活性剤を使用することもできる。

陰イオン性界面活性剤としては、例えば、高級アルコールの硫酸エステルのナトリウム塩、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ジアルキルスクシネートスルホン酸のナトリウム塩及びアルキルジフェニルエーテルスルホン酸のナトリウム塩を使用することができる。これらの中で、好ましいものは、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキル（又はアルキルフェニル）エーテルスルホネート等である。非イオン性界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル及びポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテルを使用することができる。好ましいものは、ポリオキシエチレ

ンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル等である。両性界面活性剤としては、ラウリルベタイン等が好適である。陽イオン性界面活性剤としては、例えば、アルキルピリジニウムクロリド、アルキルアンモニウムクロリド等を使用することができる。また、単量体と共重合性の界面活性剤、例えば、スチレンスルホン酸ナトリウム、アルキルアリールスルホン酸ナトリウム等を使用することができる。

乳化剤の使用量は、フルオロオレフィン重合体と非フルオロオレフィンモノマーの総計 100 重量部当たり通常約 0.05 ～ 約 5 重量部である。

重合開始剤としては、エチレン重合の開始のための任意の公知の水溶性及び油溶性重合開始剤を使用することができる。

水溶性開始剤としては、例えば、水溶性パースルホン酸塩及び過酸化水素を使用することができる。ある場合には、重合開始剤は還元剤と併用することができる。好適な還元剤としては、例えば、ピロ亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、L-アスコルビン酸及びその塩、並びにナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレートが挙げられる。油溶性開始剤としては、有機ペルオキシド又はアゾ開始剤が挙げられる。これらの化合物の典型的な例は、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル、1, 1'-アゾビスシクロヘキサン-1-カルボニトリル、ベンゾイルパーオキシド、ジブチルパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、p-メタンヒドロパーオキシド、t-ブチルパーオキシ(2-エチルヘキサノエート)、コハク酸パーオキシド、及びジアシルパーオキシド、一般には、パーオキシジカーボネート、t-アミルパーオキシエステルである。t-アミルヒドロパーオキシドも有用である。また、開始剤の混合物を使用することもできる。好ましい開始剤は、クメンヒドロパーオキシド、イソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド、過硫酸アンモニウム、イソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド、p-メメンヒドロパーオキシド、2, 2'-アゾビスイソブチルニトリル、ベンゾイルパーオキシド、t-ブチルヒドロパーオキシド、3, 5, 5-トリメチルヘキサノールパーオキシド、及びt-ブチルパーオキシ(2

ーエチルヘキサノエート)である。重合開始剤の使用量は、単量体混合物の約0.1～約3重量部であってよい。

連鎖移動剤としては、 $I-(CH_2)_n-I$  ( $n$ は1～4の整数)の他に、例えば、四塩化炭素、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素、 $n$ -ドデシルメルカプタン、 $n$ -オクチルメルカプタン等のメルカプタン、ジメチルキサントゲンジスルフィド、ジイソプロピルキサントゲンジスルフィド等のキサントゲン、ジペンテン、テルピノレン等のテルペンが挙げられる。連鎖移動剤の量は、好ましくは、非フッ素系単量体混合物の約0～約10重量部である。

キレート化剤としては、例えば、グリシン、アラニン及びエチレンジアミンテトラ酢酸が挙げられ、そしてpH調整剤としては、例えば、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム及び炭酸水素ナトリウムが挙げられる。キレート化剤及びpH調整剤の使用量は、それぞれ、非フルオロオレフィンモノマーの約0～約0.1重量部及び約0～約3重量部である。

反応間に少量の溶剤を添加してシード重合体の膨潤を助けることができる。典型的には、例えば、これらの溶剤は、メチルエチルケトン、アセトン、トリクロルフルオルエタン、メチルイソブチルケトン、ジメチルスルホキシド、トルエン、フタル酸ジブチル、メチルピロリドン、酢酸エチル等を、操作性、火災の危険に対する安全性、環境安全性及び生産安全性が阻害されないような少量で含むことができる。溶剤の使用量は、単量体混合物100重量部当たり約0～約20重量部である。

シード重合により得られる本発明の樹脂組成物の粒度は、良好な皮膜形成及び良好な被覆光沢を得るには小さい粒度が好ましい。粒度は通常50～400nm程度、好ましくは50～200nm程度である。

本発明の樹脂組成物の平均粒度は、弗化ビニリデン重合体粒子の寸法を適当に選択することによって制御されることができる。

重合体粒子の $z$ -平均粒径は、毛管流体力学的分別(CHDF)装置を使用することによって測定することができる。

所望ならば、追加量の界面活性剤及び／又はpH調整剤を最終ラテックスに添加してその貯蔵安定性及び／又は反応性を向上させることができる。

本発明で得られるフルオロオレフィン重合体および非フルオロオレフィン重合体を含む樹脂組成物は、硬化剤、例えばジ―又はポリイソシアネート、ポリアジリジン、ポリカルボジイミド、ポリオキサゾリンのような公知の低分子量架橋剤、グリオキサール、二―及び三官能性アセトアセテートのようなジアルデヒド、マロネート、アセタール、トリオール及びアクリレート、シクロ脂肪族エポキシ分子、エポキシシラン及びアミノシランのような有機シラン、カルバメート、ジアミン及びトリアミン、ヒドラジド、カルボジイミド、無機キレート化剤、例えば、ある種の亜鉛及びジルコニウム塩、チタン酸塩により硬化（架橋）して、化学結合体に導くことができる。硬化剤の配合量は、フルオロオレフィン重合体および非フルオロオレフィン重合体の合計量100重量部に対し1～50重量部、好ましくは5～30重量部である。

本発明の水性エマルジョン樹脂組成物において、硬化剤は、フルオロオレフィン重合体および非フルオロオレフィン重合体の樹脂組成物または化学結合体100重量部に対し1～50重量部、好ましくは2～30重量部、さらに好ましくは5～30重量部配合され得る。

本発明の樹脂組成物は、硬化剤の他に、顔料、分散剤、増稠剤、脱泡剤、凍結防止剤及び皮膜形成剤のような典型的な塗料添加剤を添加することによって水性エマルジョン型塗料として処方することもできる。

本発明の樹脂組成物から塗料及び他の被覆材料を処方するときには、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ナイロン樹脂、尿素樹脂、アルキル樹脂、マレイン化油等の如き1種以上の水溶性樹脂、及び／又は（メタ）アクリル樹脂、酢酸ビニル樹脂、エチレン酢酸ビニル樹脂、ウレタン樹脂等の如き水分散性樹脂を加えることができる。

分子の末端および／または側鎖で少なくとも1つの化学結合を有するフルオロオレフィン重合体と非フルオロオレフィン重合体の化学結合体については上記の方法で重合体に導入した架橋性基を利用して化学結合を生成させる方法があげられる。

この架橋性基を用いた化学結合を生成する反応はシード重合の最中またはシード重合後に行われる。あるいは、この架橋性基を用いた化学結合を生成する反応はシ

ード重合の前に行われる。または架橋性基を有する樹脂と硬化剤とを混合したのち、架橋反応が進行し、硬化剤を介してフルオロオレフィン重合体と非フルオロオレフィン重合体が、化学結合により架橋することにより達成される。

上記の重合体に導入した架橋性基を利用して化学結合を生成させる方法としては、重合体に導入した架橋性基と化学結合を形成できる官能基を有したモノマーをシード重合の前にあらかじめ反応させておき、その後シード重合を行い、フルオロオレフィン重合体と非フルオロオレフィン重合体の化学結合体（グラフト重合体）を生成させる方法、または重合体に導入した架橋性基と化学結合を形成できる官能基を有したモノマーを含むモノマーのシード重合を行い、フルオロオレフィン重合体と非フルオロオレフィン重合体の化学結合体を生成させる方法があげられ好ましい。

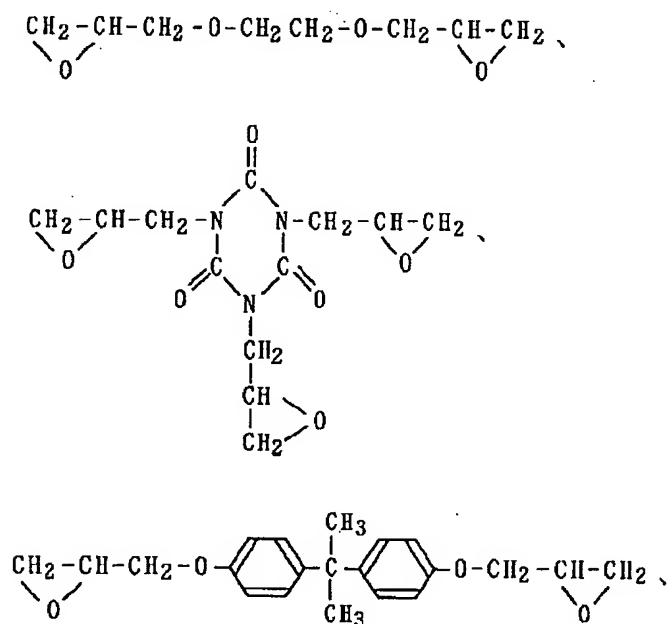
上記重合体の架橋性基とモノマーの官能基の組み合わせ（フルオロオレフィン重合体／非フルオロオレフィン重合体）としては、カルボキシル基／エポキシ基、カルボキシル基／水酸基、カルボキシル基／アミノ基、水酸基／エポキシ基、水酸基／イソシアネート基、水酸基／カルボキシル基、エポキシ基／カルボキシル基、エポキシ基／水酸基、スルホン酸基／アミノ基、スルホン酸基／水酸基、スルホン酸基／エポキシ基等があげられ好ましい。これらのなかでも、カルボキシル基／エポキシ基が特に好ましい。

硬化剤としてはイソシアネート、メラミン、ヒドラジド、カルボジイミド、シランおよびエポキシの化合物が挙げられる。

硬化剤のメラミン、シランの具体例としては、特開平4-279612号公報記載のものがあげられる。より具体的には、メラミンとしては、N-メチルメラミン樹脂、アルキル化メチルメラミン樹脂、メラミンをメチロール化したメチロール化メラミン樹脂、メチロール化メラミンをメタノール、エタノール、ブタノールなどのアルコール類でエーテル化したアルキルエーテル化メラミン樹脂などがあげられ、シランとしては、ジメチルジメトキシシラン、ジブチルジメトキシシラン、ジイソプロピルジプロポキシシラン、ジフェニルジブトキシシラン、ジフェニルエトキシシラン、ジエチルジシラノール、ジヘキシルジシラノールメチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリメトキ

シシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリブトキシシラン、ヘキシルトリアセトキシシラン、メチルトリシラノール、フェニルトリシラノール、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラアセトキシシラン、ジイソプロポキシジバレロキシシラン、テトラシラノールなどがあげられる。

硬化剤のエポキシとしては、たとえば特開平 2-232250 号公報、特開平 2-232251 号公報などに記載されているものが使用でき、具体的には、



が例示される。

水性塗料に使用する場合は、これらのなかでも水溶性、水分散性のものが好ましい。

水性塗料用イソシアネート化合物ではポリエチレンオキシド変性したものがより好ましく、特開平 11-310700 号、特開平 7-330861 号、特開昭 61-291613 号に記載のイソシアネートが好適である。

具体的には、乳化剤で変性した脂肪族ポリイソシアネート又は芳香族ポリイソシアネートが例示される。

脂肪族ポリイソシアネートとしては、例えば、ジイソシアネート [トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、1, 6-ジイソシアナトヘキサン (ヘキサメチレンジイソシアネート, HDI)、ペンタメチレンジイソシアネート、1, 2-プロピレンジイソシアネート、1, 2-ブチレンジイソシアネート、2, 3-ブチレンジイソシアネート、1, 3-ブチレンジイソシアネート、2, 4, 4'-又は2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2, 6-ジイソシアネートメチルカプトロエートなど]、ポリイソシアネート [リジンエステルトリイソシアネート、1, 4, 8-トリイソシアネートオクタン、1, 6, 11-トリイソシアネートウンデカン、1, 8-ジイソシアネート-4-イソシアネートメチルオクタン、1, 3, 6-トリイソシアネートヘキサン、2, 5, 7-トリメチル-1, 8-ジイソシアネート-5-イソシアネートメチルオクタンなど] が例示できる。

脂環族ポリイソシアネートとしては、例えば、ジイソシアネート [1, 3-シクロペンテンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサレンジイソシアネート、1, 3-シクロヘキサレンジイソシアネート、1-イソシアナト-3, 3, 5-トリメチル-5-イソシアナトメチル-シクロヘキサン (イソホロンジイソシアネート, IPDI)、4, 4'-メチレンビス (シクロヘキシルイソシアネート)、メチル-2, 4-シクロヘキサレンジイソシアネート、メチル-2, 6-シクロヘキサレンジイソシアネート、1, 3-又は1, 4-ビス (イソシアネートメチル) シクロヘキサンなど]、ポリイソシアネート [1, 3, 5-トリイソシアネートシクロヘキサン、1, 3, 5-トリメチルイソシアネートシクロヘキサン、2- (3-イソシアネートプロピル) -2, 5-ジ (イソシアネートメチル) -ビスシクロ (2, 2, 1) ヘプタン、2- (3-イソシアネートプロピル) -2, 6-ジ (イソシアネートメチル) -ビスシクロ (2, 2, 1) ヘプタン、3- (3-イソシアネートプロピル) -2, 5-ジ (イソシアネートメチル) -ビスシクロ (2, 2, 1) ヘプタン、5- (2-イソシアネートエチル) -2-イソシアネートメチル-3- (3-イソシアネート

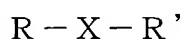
プロピル)ービスクロ(2, 2, 1)ヘプタン、6ー(2ーイソシアネートエチル)ー2ーイソシアネートメチルー3ー(3ーイソシアネートプロピル)ービスクロ(2, 2, 1)ヘプタン、5ー(2ーイソシアネートエチル)ー2ーイソシアネートメチルー2ー(3ーイソシアネートプロピル)ービスクロ(2, 2, 1)ーヘプタン、6ー(2ーイソシアネートエチル)ー2ーイソシアネートメチルー2ー(3ーイソシアネートプロピル)ービスクロ(2, 2, 1)ヘプタンなど]が例示できる。これらのポリイソシアネートは単独で又は二種以上組合せて使用できる。

乳化剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル(例えば、ポリオキシエチレンモノオクチルエーテル、ポリオキシエチレンモノラウリルエーテル、ポリオキシエチレンモノデシルエーテル、ポリオキシエチレンモノセチルエーテル、ポリオキシエチレンモノステアリルエーテル、ポリオキシエチレンモノオレイルエーテルなどのポリオキシエチレン $C_{8-24}$ アルキルエーテル、好ましくはポリオキシエチレン $C_{10-22}$ アルキルエーテル、特にポリオキシエチレン $C_{12-18}$ アルキルエーテル)、ポリオキシエチレンモノアルキルアリールエーテル(例えば、ポリオキシエチレンモノオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンモノノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンモノデシルフェニルエーテルなどのポリオキシエチレン $C_{8-12}$ アルキルー $C_{6-12}$ アリールエーテル)、ポリオキシエチレンソルビタン高級脂肪酸エステル(ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート、ポリオキシエチレンソルビタンジステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリスステアレートなどのポリオキシエチレンソルビタンーモノ、ジ又はトリ $C_{10-24}$ 脂肪酸エステル)、ポリオキシエチレンモノ高級脂肪酸エステル(ポリオキシエチレンモノラウリン酸エステル、ポリオキシエチレンモノステアリン酸エステルなどのポリオキシエチレンモノ $C_{10-24}$ 脂肪酸エステルなど)などが例示できる。これらのノニオン性乳化剤は単独で又は二種以上組合せて使用できる。好ましいノニオン性乳化剤には、ポリオキシエチレン $C_{8-24}$ アルキルエーテル、ポリオキシエチレン $C_{8-12}$ アルキルフェニルエーテルが含まれる。

前記ポリイソシアネートと乳化剤との割合は、ポリイソシアネート中のイソシア

ネート基 1 当量に対して、乳化剤の活性水素原子 0.01～0.034 当量、好ましくは 0.015～0.03 当量程度の範囲から選択できる。

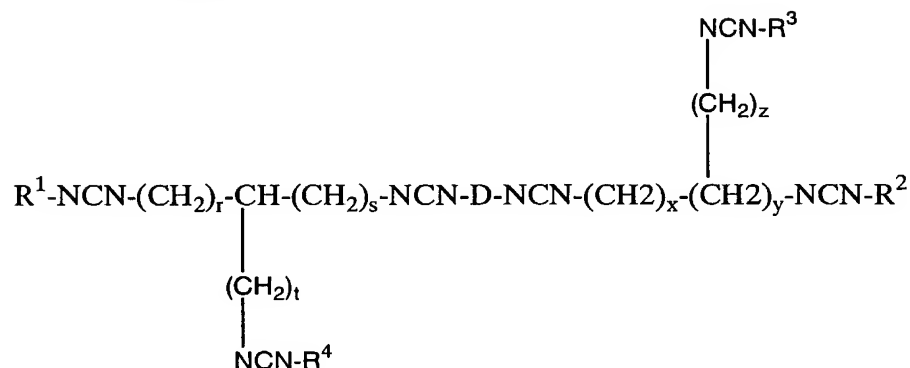
水性塗料用カルボジイミド化合物としては、日清紡社製カルボジライト E-01、E-02 が挙げられる。さらに、特開昭 63-264128 号公報、USP 4820863 号、USP 5108653 号、USP 5047588 号、USP 5081173 号記載のものが挙げられ、具体的には、式：



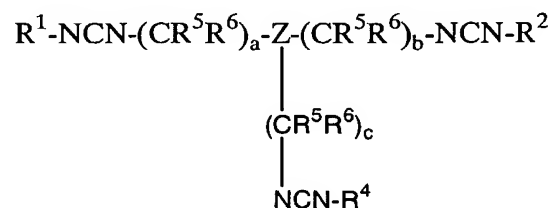
〔式中、X はウレチジノン、ジアゼチジンチオン、N-アシル尿素、グアニジン、イソ尿素、イソチオ尿素およびカルボジイミドからなる群から選ばれ、

R' はポリ（エチレングリコール）、ポリ（プロピレングリコール）、メトキシポリエチレングリコールなどのアルコキシポリエチレングリコール、メトキシポリプロピレングリコールなどのアルコキシポリプロピレングリコールが例示され、

R は、一般式



（式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>および R<sup>4</sup> は、同一もしくは異なり、多官能性カルボジイミドを実質的に阻害しない有機基、例えば低級アルキル基、シクロアルキル基、アリール基等であり、D はアルキレンもしくはアリーレンであり、r、s、t、x、y および z は、1～6 である。）で表される基、一般式：



（式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>および R<sup>4</sup> は同一もしくは異なり、炭素数 1～12 のアルキル基、R<sup>5</sup> および R<sup>6</sup> は同一もしくは異なり、アルキル、シクロアルキル、アリール、アラ

ルキル、複素環基、シアノ、ニトロ、ハロ、アルキルスルフィド、ジアルキルアミノアルキル、シラン、アルコキシまたはアリーロキシであり、Zは分枝の部位として機能するのに適した化合物の残基であり、a, bおよびcは各々0～12である)で表される基、好ましくは1, 3, 6-トリ- (N-イソプロピル-N'-メチレンカルボジイミド) ヘキサン、1, 3, 6-トリ- (N-シクロヘキシル-N'-メチレンカルボジイミド) ヘキサン、1, 3, 6-トリ- (N-n-ブチル-N'-メチレンカルボジイミド) ヘキサンが例示される。]

で表されるカルボジイミド化合物が挙げられる。

水性塗料用ヒドラジド化合物としては、特開平7-268163号公報、特開平9-291186号公報記載のものが挙げられ、具体的にはシュウ酸ジヒドラジド、マロン酸ジヒドラジド、コハク酸ジヒドラジド、グルタル酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、マレイン酸ジヒドラジド、フマル酸ジヒドラジドおよびイタコン酸ジヒドラジド等の2～10個、特に4～6個の炭素原子を含有するジカルボン酸ジヒドラジド、またエチレン-1, 2-ジヒドラジン、プロピレン-1, 3-ジヒドラジンおよびブチレン-1, 4-ジヒドラジン等の2～4個の炭素原子を有する脂肪族の水溶性ジヒドラジンが挙げられ、これらの中でもアジピン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジドが好ましい。

本発明の組成物に配合できる顔料としては、縮合アゾ化合物、イソインドリノン、キナクリドン、ジケトピロロピロール、アントラキノン、ジオキサジン、各種の有機金属錯体などの有機顔料;酸化チタン(ルチル型が好ましくさらにアルミナ処理、シリカ処理、ジルコニア処理の施してある酸化チタンが好ましい)、赤色酸化鉄、黄色酸化鉄、黒色酸化鉄、カーボン、酸化クロム、クロム酸鉛、白鉛、モリブデンオレンジなどの無機顔料;アルミニウム粉、ステンレススチール粉などの金属粉;体質顔料などがあげられる。体質顔料としては、たとえばタルク、シリカ、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、マイカ、ケイソウ土、アスベスト、塩基性ケイ酸塩などがあげられる。

本発明の組成物は、耐水性、耐溶剤性、汚染性及び硬度の優れた塗膜を得るため

の架橋用樹脂組成物及び塗料用組成物を提供することができる。

#### 発明を実施するための最良の形態

次に本発明を実施例に基づいてさらに具体的に説明するが、本発明はこれらのみに限定されるものではない。

#### 合成例 1

内容量 1 リットルの攪拌機付耐圧反応容器に、脱イオン水 500 ミリリットル、パーフルオロオクタン酸アンモニウム塩 1.0 g を仕込み、チッ素ガスの圧入、脱気を繰り返して溶存空気を除去した後、VdF/TFE/CTFE/CH<sub>2</sub>=CF CF<sub>2</sub>OCF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>OCF(CF<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-OH の 74/12/12/2 モル% 比の混合モノマーを、65℃で該容器の内圧が 2.0 MPa になるまで圧入した。つぎに、過硫酸アンモニウム 0.2 g を仕込み、前記容器の内圧が 2.0 MPa で一定となるように前記混合モノマーを連続して供給し、5 時間重合を行ったのち、該容器内を常温、常圧に戻し重合を終了し、本発明の重合体水性分散液を得た。固形分 40 重量% であった。

#### 合成例 2

実施例 1 において、モノマー組成を VdF/TFE/CTFE/CH<sub>2</sub>=CF CF<sub>2</sub>OCF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>OCF(CF<sub>3</sub>)-COOH の 74/12/12/2 モル% 比で採用したこと以外は実施例 1 と同様の方法により、本発明の重合体水性分散液を得た。

#### 合成例 3

内容量 1 リットルの攪拌機付耐圧反応容器に、脱イオン水 500 ミリリットル、パーフルオロオクタン酸アンモニウム塩 1.0 g を仕込み、チッ素ガスの圧入、脱気を繰り返して溶存空気を除去した後、VdF/HFP/CH<sub>2</sub>=CF CF<sub>2</sub>OCF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>OCF(CF<sub>3</sub>)-COOH の 88/20/2 モル% 比の混合モノマーを、65℃で該容器の内圧が 1.8 MPa になるまで圧入した。つぎに、過硫酸アンモニウム 0.2 g を仕込み、前記容器の内圧が 1.8 MPa で一定となるように前記混合モノマーを連続して供給し、5 時間重合を行ったのち、該容器内を常温、常圧に戻し重合を終了し、本発明の重合体水性分散液を得た。固形分 43 重量% で

あった。

#### 比較合成例 1

実施例 1 において、モノマー組成を VdF / TFE / CTFE の 74 / 14 / 12 モル% 比で採用したこと以外は実施例 1 と同様の方法により、重合体水性分散液を得た。

#### 比較合成例 2

実施例 3 において、モノマー組成を VdF / HFP の 88 / 22 モル% 比で採用したこと以外は実施例 3 と同様の方法により、重合体水性分散液を得た。

#### 実施例 1

攪拌機、温度計、還流管を備えた 2 リットルの 4 つ口フラスコに合成例 1 と同様にして得られた重合体水分散液 700 重量部、アルキルスルホサクシネートナトリウム塩水溶液（花王（株）製、レオドール O T - P、不揮発分 70 重量%）5.7 重量部、メタクリル酸メチル（MMA）56.3 重量部、アクリル酸 n - ブチル（BA）48.2 重量部、アクリル酸（AAc）3.6 重量部、メタクリル酸ヒドロキシプロピル（HPMA）12.0 重量部を仕込み、80℃に温度を上げた。その後、過硫酸アンモニウム 3 % 水溶液 12 重量部を加え、80℃で 4 時間重合した後、冷却し、反応を停止した。ついでアンモニア水で pH 8.5 に調整し、重合体水分散液を得た。この重合体水分散液と以下の顔料ペーストを使用して、次に示す白塗料を調整した。

##### （顔料ペーストの調製）

水 10.35 重量部に対して、サンノブコ社製のディスパーサント 5027 を 5.25 重量部、エチレングリコール 4.00 重量部、顔料（酸化チタン）として石原産業（株）製の CR - 97 を 70 重量部、消泡剤としてダウコーニング社製の FS アンチフォーム 013B を 0.30 重量部およびクラリアント社製のチローゼ H 4000 P の 2 % 水溶液を 10 重量部配合し、この混合物をサンドミルにより混合分散して顔料ペーストを調製した。

##### （白塗料の調製）

実施例1で調製した水分散液100重量部に対し、上記で調製した顔料ペーストを35.29重量部、水分散性のポリイソシアネート化合物として住友バイエルウレタン(株)社製のBayhydur3100(ヘキサメチレンジイソシアネート誘導体、自己乳化性)を2.00重量部添加し、粘度調整剤としてアデカノールUH-420(旭電化(株)製)の10%水溶液を2.8重量部、造膜助剤としてテキサノールを5.0重量部、消泡剤としてFSアンチフォーム013Bを0.1重量部加え、ディスパー攪拌機を用いて充分混合して白塗料を調整した。この白塗料を用いて、次の試験を行った。

(光沢)

得られた塗料を、ガラス板上に、アプリーケーターを用いて、塗膜厚さが20 $\mu$ mになるように伸展し、室温で一週間乾燥後、光沢計(スガ試験器(株)製)を用いて反射角60°の光沢を測定した。

(加熱後光沢と外観)

得られた塗料を、ガラス板上に、アプリーケーターを用いて、塗膜厚さが20 $\mu$ mになるように伸展し、室温で3時間乾燥後、120℃で3時間乾燥し、光沢計(スガ試験器(株)製)を用いて反射角20°の光沢を測定した。また、目視外観をみた。

(硬度)

得られた塗料を、ガラス板上に、アプリーケーターを用いて、塗膜厚さが20 $\mu$ mになるように伸展し、室温で一週間乾燥後、JISの鉛筆硬度に準ずる方法で測定した。

(耐溶剤試験)

ガラス板上に上記の白塗料を塗布し、室温で14日乾燥して試験板を作成する。この塗膜表面をメチルエチルケトン(MEK)を含浸させた不織布でふき取る操作を行う。ふき取り操作は200回往復が終了するまで行う。試験終了後、塗膜に溶解、または光沢低下が認められない場合をA、塗膜にわずかな溶解、光沢低下が認められる場合をB、著しく溶解、光沢低下が認められる場合をCとする。

(耐候性)

得られた塗料を水性エポキシ樹脂シーラーEM-0150（三洋化成工業（株）製）でシーラー処理したスレート板上にエアレススプレーガンにて乾燥後の塗膜の厚さが50  $\mu\text{m}$ になるように塗布した。塗布したスレート板は、室温にて24時間乾燥したのち、80℃で2時間乾燥した。この塗板を促進耐候性試験装置（SUV）中で2000時間経過後の光沢保持率を測定し、つぎのように評価した。

光沢保持率が80%以上のときをA、光沢保持率が60～80%のときをB、光沢保持率が60%以下のときをCとした。

#### 実施例 2

攪拌機、温度計、還流管を備えた2リットルの4つ口フラスコに合成例2と同様にして得られた重合体水分散液70.0重量部、アルキルスルホサクシネートナトリウム塩水溶液（花王（株）製、レオドールOT-P、不揮発分70重量%）5.7重量部、メタクリル酸グリシジル（GMA）10重量部、トリエチルアミン0.5重量部を加え、攪拌下に90℃で3時間反応させる。次に反応混合物を室温まで冷却し、メタクリル酸メチル（MMA）56.3重量部、アクリル酸n-ブチル（BA）38.2重量部、アクリル酸（AAc）3.6重量部、メタクリル酸ヒドロキシプロピル（HPMA）12.0重量部を仕込み、80℃に温度を上げた。その後、過硫酸アンモニウム3%水溶液12重量部を加え、80℃で4時間重合した後、冷却し、反応を停止した。ついでアンモニア水でpH8.5に調整し、重合体水分散液を得た。この重合体水分散液を実施例1と同様に評価検討した。

#### 実施例 3

攪拌機、温度計、還流管を備えた2リットルの4つ口フラスコに合成例3と同様にして得られた重合体水分散液をアンモニア水でpH=7.0とし、さらに水を加えて固形分を40%としたフッ素重合体水分散液を700重量部に Newcol 707SF（日本乳化剤（株）製、不揮発分30重量%）18.7重量部を仕込み良く拌した。この水分散液を85℃に温度を上げて、メタクリル酸メチル（MMA）53.0重量部、アクリル酸n-ブチル（BA）43.2重量部、アクリル酸（AAc）1.8重量部、メタクリル酸グリシジル（GMA）10.0部、ダイアセトンアクリルアミド12.0重量部、Newcol 707SF（日本乳化剤（株）製、不揮発分30重量%）8.

0重量部、水50.0重量部、過硫酸アンモニウム0.360重量部からなる乳化液を1.5時間かけて仕込んだ。その後、85℃で1時間重合した後、冷却し、反応を停止した。ついでアンモニア水でpH8.0に調整し、重合体水分散液を得た。この重合体水分散液と前記の顔料ペーストを使用して、次に示す白塗料を調整した。

(白塗料の調製)

実施例3で調製した水分散液100重量部に対し、上記で調製した顔料ペーストを35.29重量部、アジピン酸ジヒドラジドの5%水溶液を14.0重量部添加し、粘度調整剤としてアデカノールUH-420（旭電化（株）製）の10%水溶液を2.8重量部、造膜助剤としてテキサノールを5.0重量部、消泡剤としてFSアンチフォーム013Bを0.1重量部加え、ディスパー攪拌機を用いて充分混合して白塗料を調整した。この白塗料を用いて、実施例1と同様に試験を行った。

比較例1

比較合成例1の水分散体を実施例1と同様にシード重合し評価検討した。

比較例2

比較合成例2の水分散体を実施例3と同様にシード重合し評価検討した。

表1

	合成例1	合成例2	比較合成例1	合成例3	比較合成例2
固形分 (重量%)	40	40	40	40	40
	実施例1	実施例2	比較例1	実施例3	比較例2
光沢 (60度)	75	74	65	78	66
加熱後 光沢(20度)と外観	61 外観異常なし	62 外観異常なし	30 表面くすみあり	75 外観異常なし	42 表面くすみあり
硬度	H	H	B	HB	2B
耐溶剤性	A	A	B	B	C
耐候性	A	A	B	A	B

## 請求の範囲

1. 分子の末端および／または側鎖に架橋性基を有する少なくとも1つのフルオロオレフィン重合体及び分子の末端および／または側鎖に架橋性基を有する少なくとも1つの非フルオロオレフィン重合体を含む樹脂組成物、並びに、イソシアネート、メラミン、ヒドラジド、カルボジイミド、シラン及びエポキシ化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の硬化剤を含む水性エマルジョン樹脂組成物。
2. 硬化剤がイソシアネートであり、フルオロオレフィン重合体の架橋性基と非フルオロオレフィン重合体の架橋性基の組み合わせが、水酸基（フルオロオレフィン重合体）／水酸基（非フルオロオレフィン重合体）、カルボキシル基（フルオロオレフィン重合体）／水酸基（非フルオロオレフィン重合体）、あるいは、スルホン酸基（フルオロオレフィン重合体）／水酸基（非フルオロオレフィン重合体）である請求項1記載の組成物
3. 硬化剤がヒドラジドであり、フルオロオレフィン重合体の架橋性基と非フルオロオレフィン重合体の架橋性基の組み合わせが、水酸基（フルオロオレフィン重合体）／ケトン基（非フルオロオレフィン重合体）、カルボキシル基（フルオロオレフィン重合体）／ケトン基（非フルオロオレフィン重合体）、あるいは、スルホン酸基（フルオロオレフィン重合体）／ケトン基（非フルオロオレフィン重合体）、である請求項1記載の組成物
4. 硬化剤がカルボジイミドであり、フルオロオレフィン重合体の架橋性基と非フルオロオレフィン重合体の架橋性基の組み合わせが、水酸基（フルオロオレフィン重合体）／カルボキシル基（非フルオロオレフィン重合体）、カルボキシル基（フルオロオレフィン重合体）／カルボキシル基（非フルオロオレフィン重合体）、カルボキシル基（フルオロオレフィン重合体）／水酸基（非フルオロオレフィン重合体）、あるいは、スルホン酸基（フルオロオレフィン重合体）／カルボキシル基（非フルオロオレフィン重合体）である請求項1記載の組成物
5. フルオロオレフィン重合体がポリフッ化ビニリデンである請求項1記載の組成物。
6. 樹脂組成物がシード重合法により製造された請求項1記載の組成物。

7. 硬化剤がPEO変性イソシアネートである請求項1に記載の組成物。
8. 分子の末端及び／又は側鎖に少なくとも1つの共有結合により連結されたフルオロオレフィン重合体と非フルオロオレフィン重合体の少なくとも1つの化学結合体(chemically bonded product)を含み、フルオロオレフィン重合体と非フルオロオレフィン重合体の一方または両方が架橋性基を有する水性エマルジョン樹脂組成物。
9. イソシアネート、メラミン、ヒドラジド、カルボジイミド、シラン及びエポキシの化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の硬化剤をさらに含む請求項8に記載の組成物。
10. フルオロオレフィン重合体の架橋基と、それと共有結合を形成し得る非フルオロオレフィン重合体の官能基の組み合わせが、カルボキシル基／エポキシ基、カルボキシル基／水酸基、カルボキシル基／アミノ基、水酸基／エポキシ基、水酸基／イソシアネート基、水酸基／カルボキシル基、エポキシ基／カルボキシル基、エポキシ基／水酸基、スルホン酸基／アミノ基、スルホン酸基／水酸基、及び、スルホン酸基／エポキシ基からなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項8に記載の組成物
11. フルオロオレフィン重合体がフッ化ビニリデン重合体である請求項8に記載の組成物。
12. 硬化剤がPEO変性イソシアネートである請求項8に記載の組成物。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/06539

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08L27/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08L27/12-27/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPIL Derwent

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	JP 2002-179871 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 26 June, 2002 (26.06.02), Claims; examples (Family: none)	1, 3, 5-6, 8-11
X	JP 11-29348 A (Daikin Industries, Ltd.), 02 February, 1999 (02.02.99), Claims; Par. Nos. [0030] to [0075]; examples (Family: none)	1-2, 5-6, 8-11
Y		7, 12
X	JP 2000-129195 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 09 May, 2000 (09.05.00), Claims; Par. Nos. [0035] to [0083]; examples & EP 1160298 A1	1-3, 5-6, 8-11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 20 September, 2002 (20.09.02)	Date of mailing of the international search report 08 October, 2002 (08.10.02)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/06539

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-72819 A (Daikin Industries, Ltd.), 21 March, 2001 (21.03.01), Claims; Par. Nos. [0006] to [0045]; examples (Family: none)	1, 4-6, 8-11
Y	JP 7-324180 A (Asahi Glass Coat & Resin Co., Ltd., Asahi Glass Co., Ltd., Asia Industry Co., Ltd.), 12 December, 1995 (12.12.95), Claims; Par. Nos. [0053] to [0057]; examples & US 5548019 A	7, 12
E, A	JP 2002-194264 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 10 July, 2002 (10.07.02), Full text & EP 1160298 A1	1-12
A	JP 8-67795 A (Daikin Industries, Ltd.), 12 March, 96 (12.03.96), Full text & EP 779335 A1 & US 5804650 A	1-12
A	JP 2-132101 A (Kao Corp.), 21 May, 1990 (21.05.90), Full text (Family: none)	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
IntCl<sup>7</sup> C08L27/12

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
IntCl<sup>7</sup> C08L27/12 - 27/20

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)  
WPI L Derwent

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PX	JP 2002-179871 A (旭硝子株式会社) 2002.06.26, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1, 3, 5-6, 8-11
XY	JP 11-29348 A (ダイキン工業株式会社) 1999.02.02, 特許請求の範囲、【0030】～【0075】、実 施例 (ファミリーなし)	1-2, 5-6, 8-11 7, 12

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日  
20.09.02

国際調査報告の発送日  
08.10.02

国際調査機関の名称及びあて先  
日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
加賀 直人



4 J 9843

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 2000-129195 A (旭硝子株式会社) 2000.05.09, 特許請求の範囲、【0035】～【0083】、実 施例 & E P 1160298 A1	1-3, 5-6, 8-11
X	J P 2001-72819 A (ダイキン工業株式会社) 2001.03.21, 特許請求の範囲、【0006】～【0045】、実 施例 (ファミリーなし)	1, 4-6, 8-11
Y	J P 7-324180 A (旭硝子コートアンドレジン株式会 社, 旭硝子株式会社, 亜細亜工業株式会社) 1995.12.12, 特許請求の範囲、【0053】～【0057】、実 施例 & U S 5548019 A	7, 12
EA	J P 2002-194264 A (旭硝子株式会社) 2002.07.10, 全文 & E P 1160298 A1	1-12
A	J P 8-67795 A (ダイキン工業株式会社) 1996.03.12, 全文 & E P 779335 A1 & U S 5804650 A	1-12
A	J P 2-132101 A (花王株式会社) 1990.05.21, 全文 (ファミリーなし)	1-12